

CONTRIBUTION
A LA
RECHERCHE DE L'ARSENIC

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

LYDIA BULYGHIN

DE T.-SEVERIN (ROUMANIE)

NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE ATTINGER FRÈRES

1915



CONTRIBUTION

A LA

RECHERCHE DE L'ARSENIC

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

LYDIA BULYGHIN

DE T.-SEVERIN (ROUMANIE)



NEUCHÂTEL

IMPRIMERIE ATTINGER FRÈRES

1915



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0055

*La Faculté des Sciences, sur le rapport de M. le professeur
Dr O. Billeter, autorise l'impression de la présente thèse, sans
émettre d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.*

Neuchâtel, Juillet 1914.

*Le doyen de la Faculté des Sciences,
A. JAQUEROD.*

EINLEITUNG

Im Jahre 1836 schlug der englische Chemiker James Marsh seine Methode zur genauen und leichten Arsenbestimmung vor, welche auf dem einfachen Gedanken beruht, das Arsen aus seinen Sauerstoffverbindungen durch naszierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff überzuführen und diesen durch Glühen (bezw. unvollständige Verbrennung) in seine Elemente zu zerlegen, wobei das Arsen sich als metallischer Spiegel auf einem kühleren Gegenstand (Porzellanschale) absetzt. Seit der Zeit wurden viele andere Vorschläge gemacht, manche davon auf ganz verschiedene Prinzipien begründet, einige aber doch die Ueberführung des Arsens in seine flüchtige Form AsH_3 als Grundidee enthaltend.

Schliesslich wurde aber doch der Marsh'sche Apparat, von Liebig¹⁾ verbessert, « aus der Rumpelkammer », wozu er eine Zeitlang verurteilt war, herausgeholt und ist bis jetzt die einzige für die Bestimmung minimaler Arsenmengen in Betracht kommende Methode geblieben. Durch die Arbeiten der letzten Jahre (Lockemann, Hefti) scheint der Apparat eine Genauigkeit von $\frac{1}{10} \mu^2$ gr. erreicht zu haben.

Die Schwierigkeit des Arsennachweises ist indess damit noch bei Weitem nicht gelöst, denn es handelt sich darum, die zu untersuchende organische Materie auf solche Weise zu zerstören, dass keine Arsenverluste eintreten und das Arsen in eine Form zu bringen, durch welche die Empfindlichkeit des Marsh'schen Apparates nicht beeinträchtigt wird. Trotz zahlreicher Arbeiten zum Teil hervorragender Forscher ist diese Frage noch nicht als definitiv gelöst zu betrachten.

Die Wichtigkeit der Bestimmung minimalster Mengen Arsen in physiologischer und auch in forensischer Hinsicht veranlasste meinen sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Billeter mich mit diesem Kapitel zu

¹⁾ Ernst Lockemann, *Z. f. angew. Ch.* 18, 416, hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnlich Berzelius zugeschriebene Verbesserung von Liebig herrührt.

²⁾ $1 \mu \text{ gr.} = \frac{1}{1000} \text{ mg.}$

beschäftigen. Wie es uns gelang diese Frage zu lösen wird im Laufe dieser Arbeit gezeigt.

A. Chapmann und A. D. Law erheben sich gegen die Zweckmässigkeit einer so grossen Genauigkeit der Bestimmungen :

«... Es wäre sicher besser, es würde mehr Mühe auf die Erzielung grösserer Sicherheit im Nachweis kleiner Mengen Arsen von etwa $\frac{1}{500}$ mgr. gerichtet, als dass man versucht, gelegentlich den 20ten. Teil dieser Menge nachzuweisen. Wir glauben, dass die Meinung der auf diesem Gebiete erfahrensten Analytiker dahin geht, dass man selten, wenn überhaupt je, einem Spiegel der weniger als $\frac{1}{1000}$ mgr. entspricht, irgendwelche Bedeutung beimessen kann, da auch bei der grössten Sorgfalt und Geschicklichkeit die Versuchsfehler leicht grösser werden können als die Mengen, die überhaupt nachgewiesen werden sollen » (*Zt. f. angew. Chem.* 1907, I, 674).

Das war gewiss berechtigt, solange die Arsenfrage nur aus toxikologischen Gründen wichtig war. Heute aber, wo diese Frage vom physiologischen Standpunkt immer mehr an Interesse gewinnt, kann nur eine steigende Genauigkeit dieser Bestimmungen ihr Gebiet erweitern. Das Ermitteln der Rolle, welche das Arsen in Organen spielt, in welchen es in minimalen Mengen nachgewiesen wird, wird auch zur Lösung solch wichtiger Probleme, wie die Wirkung, welche infinitesimale Beimengungen durch ihre Gegenwart bedingen, viel beitragen.

In vorliegender Arbeit wird ein neuer Weg beschrieben, wie das Arsen in organischen Substanzen in eine für die Marsh-Liebig'sche Probe geeignete Verbindungsart übergeführt werden kann; ferner werden die bei der Ausführung des Marsh-Liebig'schen Verfahrens gemachten Erfahrungen mitgeteilt und eine modifizierte Form des Apparates beschrieben.

Damit ist schon die Gliederung vorliegender Arbeit angedeutet. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Zerstörung der organischen Substanz und der Ueberführung des Arsens in die für den Marsh-Apparat vorteilhafteste Form. Das zweite Kapitel beschreibt die eigentliche Arsenbestimmung. Bei jedem Kapitel wird die Reinigung der verwendeten Reagenzien besprochen. Die Arbeit schliesst mit einem dritten Kapitel, einige Anwendungen auf physiologische Körper enthaltend.

I. KAPITEL

Ueberführung des Arsens in organischen Substanzen in eine für die Marsh'sche Probe geeignete Form.

Die bis jetzt bekannten Methoden zur Vorbehandlung der zu untersuchenden Substanz kann man in zwei Hauptgruppen teilen, von denen die zweite wieder in zwei Abteilungen zerfällt.

I. Hauptgruppe.

Die ganze organische Substanz wird zerstört und ohne eine Trennung des Arsens vorzunehmen, evtl. nach dessen Ueberführung in die dreiwertige Form, in den Marshapparat gebracht.

II. Hauptgruppe.

Das Arsen wird abgetrennt.

Dies kann geschehen :

a/ durch Ausfällung oder durch Herauslösen des Arsens aus dem Zerstörungsprodukt ;

b/ durch Abdestillierung des Arsens.

Es soll hier nicht versucht werden, die zahllosen nach diesen Prinzipien vorgeschlagenen Methoden zu beschreiben und zu kritisieren, zumal in der Literatur schon öfters Vergleiche zwischen derartigen Verfahren gemacht wurden. Es sei nur auf die Arbeit von Hefti (*Diss.* Zürich, 1907) hingewiesen, wo sich eine kurze Zusammenstellung alter und neuer Methoden findet. Wir wollen nur durch ganz wenige, aber charakteristische Beispiele die Prinzipien illustrieren. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass es ganz darauf ankommt, welche Substanz man zu untersuchen hat und welche Mengen Arsen darin enthalten sind. Dadurch wird die anzuwendende Methode auszuwählen sein. Für unseren Zweck, den wir in der Bestimmung so minimaler Mengen Arsen sahen, kamen die meisten der Methoden kaum in Betracht. Wir selbst arbeiteten nach dem Prinzip der Gruppe II *b* und

machten unser Verfahren durch Anwendung eines neuen Gedankens zu einem absolut zuverlässigen und äusserst exakten. Minimale Mengen, wie $\frac{1}{2} \mu$ gr. (μ gr. = Mikrogramm = $\frac{1}{1000}$ mgr.) As_2O_3 können ohne jeden Verlust sicher nachgewiesen werden.

Prinzipiell würde man geneigt sein, den Methoden der ersten Gruppe das grösste Zutrauen entgegenzubringen, da dadurch mögliche Verluste am sichersten vermieden werden. Unsere Wahl musste jedoch, wie sich aus nachstehenden Ausführungen ergibt, auf die Gruppe II b fallen.

HAUPTGRUPPE I

Viel angewandt ist die Zerstörungsmethode von Denigès mit Salpetersäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumpermanganat als Katalysator (*J. ph. ch.* 12, 24. Ch. C. 1901. II. 956). Dabei kommt das Arsen in der fünfwertigen Stufe zur Verwendung.

Ähnlich verfährt Hefti (*Diss.* Zürich 1907), der aber vorschreibt, nach Zerstörung der organischen Substanz mit Oleum und Salpetersäure, je nach der Substanzart in geschlossenem Rohr oder in der Schale, das Arsen durch Schwefeldioxyd in die dreiwertige Form überzuführen. Diese Reduktion des Arsens ist jedoch nach anderen Forschern, sowie nach unseren eigenen Erfahrungen überflüssig. Wenn für die vollständige Abwesenheit organischer oder oxydierender Substanzen Sorge getragen wird, so wird das Arsen durch nasc. Wasserstoff sowohl aus seinen drei- wie fünfwertigen Verbindungen mit derselben Leichtigkeit reduciert.

Gegen diese Methode sind viele Einwände zu erheben. Selbst wenn nicht durch das Abrauchen so grosser Mengen Schwefelsäure Arsenverluste zu befürchten wären, sind die Nachteile der praktischen Ausführung einer solchen Operation leicht einzusehen. Die Schwefelsäure kommt in ziemlichen Mengen in den Marshapparate, was entsprechende Abmessungen des letzteren erfordert. Die auf eine solche Weise erhaltene arsenhaltige Schwefelsäure ist stets bräunlich bis gelb gefärbt, und diese Färbung ist durch die darin noch enthaltenen Reste der zerstörten organischen Substanz bedingt. Die Versuche zur Kontrolle dieser Methoden führten uns zu unbefriedigenden Resultaten.

HAUPTGRUPPE II

a) 1. Die Methode von Fresenius und Babo (*Ann. d. Chem. u. Pharm.* 49, 307) vollführt die Zerstörung mit Kaliumchlorat und Salzsäure und fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff. Nach Lockemanns Versuchen fällt

Schwefelwasserstoff das Arsen nicht quantitativ und es ist also diese Methode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen nicht brauchbar. Schwefelwasserstoff absolut arsenfrei darzustellen ist nach Gauthier mindestens sehr unsicher und umständlich (*Gadamer Lehrbuch d. chem. Tox.* 702). Heftig tadelt ausserdem daran die starke Ansammlung von Kaliumchlorid. Zudem war es bis jetzt nicht gelungen, arsenfreie Salzsäure darzustellen.

2. Gauthier (*B. soc. chim.* [3] 29.639.) oxydiert mit Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur Verkohlung und zieht mit Wasser das Arsen aus. Daraus fällt er dieses mit Schwefelwasserstoff, wobei dieselben Einwände zu machen sind, wie bei I. Später⁴⁾ arbeitete er ein Verfahren aus, um das Arsen aus der Lösung mit Eisenhydroxyd zu fällen. Auch mit letzterem Reagens ist eine quantitative Ausfällung unsicher und Eisen vermindert die Empfindlichkeit der Marshprobe (Pearsons und Stewart).

3. Ähnlich dieser Methode ist diejenige von Lockemann, der nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure und Schwefelsäure und darauf folgendes Schmelzen mit Kaliumnatriumsalpeter, das Arsen durch Aluminiumsulfat und Ammoniak fällt. Dass die Fällung des Arsens mit Aluminiumhydroxyd quantitativ ist, konnte ich bestätigen, wie weiter unten gezeigt werden soll und auf dieser Arsenfällung beruhte die Reinigung des nötigen Natriumchlorids für die Hauptmethode vorliegender Arbeit. Dagegen involviert diese Methode keine prinzipielle Trennung des Arsens von Metallen; insbesondere wird z. B. vorhandenes Eisen mit dem Arsen in den Marshapparat gebracht; die Empfindlichkeit des Nachweises muss notwendig dadurch leiden.

b) Eine Anzahl von Forschern beschäftigte sich mit der Abdestillation des Arsens durch Salzsäure als Arsentrichlorid, entweder nach vorhergehender Zerstörung der Substanz, was bequemer ist, oder es wurden die organischen Bestandteile im Destillat zerstört. Um den Uebergang des Arsens vollständiger zu machen, wurde von Hager (*Z. f. anal. Ch.* 21, 36) ein Zusatz von Eisenchlorür vorgeschlagen und von vielen Seiten begutachtet. Es konnte nun gezeigt werden (siehe weiter unten), dass dadurch zwar ein leichter, keinesfalls aber ein quantitativer Uebergang des Arsens zu erzielen ist. Genaue Resultate konnte aber diese Methode schon aus dem Grunde nicht geben, als man bis jetzt nicht die Möglichkeit hatte, wie schon bemerkt, arsenfreie Salzsäure sich zu verschaffen; in erster Linie jedoch desshalb, weil es bisher nicht gelungen war, das Arsen aus dem Destillat ohne Verlust in den Marsh'schen Apparat überzuführen.

⁴⁾ *C. r.* 137, 1903.

NEUES VERFAHREN

Wie schon erwähnt, schliesst sich im Prinzip das neue Verfahren den unter Hauptgruppe II *b* angedeuteten Methoden an. Der Gedanke ist: nach vollzogener Zerstörung der Substanz das Arsen durch Destillation mit Salzsäure als Arsentrichlorid quantitativ abzuscheiden, im Destillat die Salzsäure mit unterchloriger Säure zu zerstören und die nun wässrige Lösung im Marsh'schen Apparat zu prüfen.

Zerstörung der organischen Substanz.

Die Zerstörung wird verschieden vorgenommen je nach der Substanz, die man zu untersuchen hat. Es kann entweder mit Salpetersäure und Schwefelsäure zerstört werden oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat und man wird mit beiden Verfahren recht gut auskommen.

Zerstörung mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die zu dieser weiter unten beschriebenen Operation benötigte rauchende Salpetersäure ist stets schwach arsenhaltig. Wahrscheinlich stammt das Arsen aus den sie enthaltenden Glasgefässen. Daher kann sie selbst durch mehrfache Destillation aus solchen Gefässen nicht gereinigt werden. Wir folgten dem Vorschlage von Bertrand, nach Zusatz von 10 % konzentrierter Schwefelsäure zu destillieren und destillierten aus einer Quarzretorte (im Chlorealciumbad) in ein Quarzgefäss. Eine einzige Destillation genigte um die Salpetersäure vollständig von Arsen zu befreien.

Versuch I. 80 ccm. rauchender Salpetersäure (Kahlbaum) werden mit 8 ccm. Schwefelsäure in eine Quarzretorte gebracht und destilliert. Die in der Retorte gebliebene Schwefelsäure wird mehreremal mit Wasser verdünnt und im Wasserbade eingedampft, um jede Spur von Salpetersäure auszutreiben. Dann wird am Asbestring bis zum Rauchen erwärmt. Nach

dem Erkalten wird mit Kochsalz ($\frac{1}{3}$ gr. mol auf, 1 gr. mol H_2SO_4), 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat destilliert, die im Destillat enthaltene Salzsäure mit unterchloriger Säure zerstört und die wässrige Lösung im Marsh-Apparat geprüft. *Spiegel* = $\frac{3}{4} \mu$ gr.

Versuch II. Die gereinigte Salpetersäure wird noch einmal wie vorhin behandelt und die Schwefelsäure auf dieselbe Weise geprüft. *Spiegel* = 0.

Controlle des Verfahrens. In der Quarzretorte werden $\frac{1}{1000}$ mgr. As_2O_3 . (als Arsensäurelösung) und 10 ccm. Schwefelsäure mit 30 ccm. gereinigter rauchender Salpetersäure gemengt und diese letztere abdestilliert. Die zurückgebliebene Schwefelsäure wird, wie schon angegeben, geprüft.

Spiegel = 1μ gr. As_2O_3 : alles Arsen wird also von der Schwefelsäure zurückgehalten.

Ebenfalls wurde die zu dieser Zerstörung nötige Schwefelsäure geprüft und es ergab sich, dass sie in der Menge, die man zu einer Operation braucht, arsenfrei ist.

Versuch I. 147 gr. konzentrierter Schwefelsäure Kahlbaum und 35 ccm. Wasser werden über 29 gr. Kochsalz, 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat gegossen und destilliert. Erhalten 45 ccm Salzsäure, 11,6 n. Dazu wieder 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat gegeben und davon $\frac{1}{3}$ der gesamtmenge Salzsäure abdestilliert, das Destillat mit unterchloriger Säure zerstört, etc., und im Marsh Apparat geprüft. *Spiegel* = 0.

Die Zerstörung wird ziemlich genau so vorgenommen, wie es Hefti für kleinere fettarme Fleischmassen vorschreibt. (*Diss.*, p. 48). Es ist dem dort Gesagten kaum etwas zuzufügen. Das Verfahren eignet sich ausser für Organteile auch für Haare, Nägel, etc. Nur wird hier statt rauchender Salpetersäure solche vom spezifischen Gewicht 1,4 angewandt. Die resultierende, hell bis rötlich gelbe Flüssigkeit verdünnt man nach dem Erkalten stark mit Wasser, dampft am Wasserbade ab, wiederholt dies zweimal ; hierauf wird auf dem Asbestring bis zum beginnenden Rauchen erwärmt. Man lässt im Exsikkator erkalten und bestimmt das spez. Gew. Die Säure soll 20 % Wasser enthalten. Nun soll das Arsen aus der von organischer Substanz befreiten Lösung als Arsentrichlorid überdestilliert werden.

Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Die Zerstörung geschieht in bekannter Weise, am besten wohl in einem Kolben aus Resistenzglas. Nachdem sie den gewünschten Grad erreicht hat, wird nach dem Erkalten mit Salzsäuregas gesättigt und destilliert.

Destillation mit Salzsäure.

Darstellung reiner Salzsäure. Nun gilt es, für die Zerstörung und die Destillation vollständig arsenfreie Salzsäure zu beschaffen, was nach Lockemann « bei den bis jetzt zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln unmöglich » sein soll. Hefti behauptet im Gegenteil, es wäre nichts leichter und empfiehlt die Methode von Beckurts: fractionnierte Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür und Ausschaltung des ersten Drittels, in welchem das ganze Arsen enthalten sein soll. Dabei lässt Hefti zwei Umstände unberücksichtigt:

1. Man erhält auf diese Weise verdünnte Salzsäure, die für die Arsendestillation nicht zu brauchen ist, denn selbst bei der höchst konzentrierten Säure, die so erhalten wird, ist der Arsenübergang lange nicht quantitativ.

Man wird aus dem Cap. III ersehen, dass bei den physiologischen Untersuchungen die Salzsäure als solche nur zur Zerstörung von Urin gebraucht wird. Fleischmassen und ebenso Haare und Nägel werden mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Das Endproduct der Zerstörung ist eine Schwefelsäurelösung, in welcher das gesuchte Arsen enthalten ist. Man könnte durch Eintropfen von conc. Salzsäure in die Lösung das Arsen abdestillieren; wir fanden aber, es sei viel praktischer, die Schwefelsäurelösung auf das gereinigte Kochsalz eintropfen zu lassen und das so gebildete arsenhaltige Salzsäuregas in Wasser aufzufangen.

Diese Destillation wurde in dem skizzierten Apparat No 1 vorgenommen. Der ganze Apparat besteht, ausser den Korkpfropfen, aus Quarz, um das Angreifen des Glases, das stets etwas arsenhaltig ist, zu vermeiden.

Wie diese Destillation geleitet werden soll, um eine quantitative Trennung des Arsens zu erzielen, wird weiter unten gezeigt.

2. Bei der Destillation von Salzsäure mit Eisenchlorür geht bei geringeren Arsenmengen in die erste Fraktion nur ein kleiner Teil des Arsens über. Habermann und Bensemann empfehlen eine Methode, die den Gegensatz zur Beckurts'schen Methode bildet: Destillation nach Zusatz von Kaliumchlorat: das Arsen soll alles im Rückstand bleiben. Unsere ersten Versuche, die Salzsäure zu reinigen, gründeten sich auf die Annahme, dass, analog der Marsh'schen Probe, das Arsen durch naszierenden Wasserstoff vollständig ausgetrieben werde und man daher durch Zusatz eines Metalles zur Salzsäure die übrig bleibende Salzsäure arsenfrei erhält. Der Versuch widerlegte diese Annahme. Als Wasserstoff entwickelndes Metall konnten Zink oder Zinn genommen werden, die Resultate waren gleich.

Von den zahlreichen hierüber gemachten Versuchen sollen nur folgende zwei angeführt werden.

Versuch I. Ein Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, Kahlbaum für forensische Zwecke, wird mit 20 gr. Zink in einen Quarzrundkolben gebracht, geschüttelt und zwei Stunden zusammen reagieren gelassen. Dann abdestilliert, in 300 cem. Wasser aufgefangen: erhalten eine 11,31 n. Säure, im ganzen 4750 milliaequivalent Salzsäure. Davon die Hälfte genommen. Nach Zusatz von Bromkalium und Hydrazinsulfat 400 milliaequivalent abdestilliert, mit unterchloriger Säure zerstört, etc. *Spiegel* = 3 μ gr.

An dieser Stelle sei der Prüfung der für diese Versuche gebrauchten reinsten Salzsäure für forensische Zwecke Erwähnung getan.

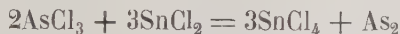
100 cem. Salzsäure 1,19 (für forens. Zwecke) werden nach Zusatz von 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat in 2 Fraktionen destilliert.

1. Fraktion. 350 miliæq. HCl. . . . *Spiegel* = 1 $\frac{1}{2}$ μ gr. As₂O₃.
2. Fraktion. 330 » » . . . *Spiegel* = $\frac{1}{2}$ μ gr. »

Versuch II. Ein Liter gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure 1,19, wie vorhin mit 20 gr. Zink im Quarzkolben geschüttelt, destilliert, in Wasser aufgefangen; erhalten Säure 12,95 n., davon 250 cem. mit Bromkalium und Hydrazinsulfat destilliert, abdestilliert 600 miliæq. *Spiegel* = 4 μ gr.

Wie dieser letzte Versuch zeigt, kann man zwar aus stark arsenhaltiger Säure weitaus die grösste Menge des Arsens austreiben, aber ein Rest, der bei allen Versuchen ziemlich konstant ist, bleibt hartnäckig zurück. Der Grund dafür ist vielleicht in der Bildung festen Arsenwasserstoffs zu suchen oder in der Bildung einer beständigen Bindung des Arsens mit dem Salze des zugesetzten Metalls der selbst dem Angriff des Wasserstoffs im statu nasc. widersteht.

Eine andere Reihe von Versuchen beruhte auf dem Bettendorfschen Prinzip.



Die Resultate waren sehr unbefriedigend. Auch ein Zusatz von einigen zehntel milligramm Arsen, der analog wie bei der Reinigung der Salzsäure durch Schwefelwasserstoff, das Niederschlagen des Arsens erleichtern sollte, führte nicht zum Ziel.

Dagegen lässt sich reine Salzsäure leicht darstellen aus Schwefelsäure und Kochsalz. Versuch I, pag. 6, zeigte, dass die Schwefelsäure arsenfrei ist. Das Kochsalz kann leicht gereinigt werden in derselben Art wie Lockemann seine zur Schmelze nötigen Nitate reinigt, wofür nachstehender Versuch als Beleg dienen soll.

Versuch I. 250 gr. Kochsalz werden in einem Liter Wasser gelöst, mit 25 ccm. n. Aluminiumsulfatlösung versetzt und mit aus Quarzkolben destilliertem und in Quarzgefäß aufbewahrt Ammoniak alkalisch gemacht, der Niederschlag abfiltriert, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, endlich in heisser 15 % iger Schwefelsäure gelöst und im Marsh-Apparat geprüft.

Spiegel = $7 \frac{1}{2} \mu$ gr.

Versuch II. Das Filtrat des Versuchs I wird wieder mit n. Aluminiumsulfat und Ammoniak versetzt und wie oben behandelt.

Spiegel = 0.

Controlle. 250 gr. gereinigtes Kochsalz wurden in 1 Liter Wasser gelöst, $\frac{1}{100}$ milligramm As_2O_3 zu gesetzt und, wie oben angegeben, mit normaler Aluminiumsulfatlösung und Ammoniak behandelt. Der Niederschlag wird in 100 ccm. heisser 15 % iger Schwefelsäure gelöst. *Spiegel* = $\frac{1}{100}$ mgr. As_2O_3 .

Quantitative Destillation des Arsenchlorids.

Nachdem nun die Möglichkeit der Destillation mit absolut arsenfreier Salzsäure gegeben ist, tritt die Frage heran, ob sich damit das Arsen überhaupt quantitativ übertreiben lässt. Wie schon von früheren Autoren mehrfach betont wurde, gelingt dies ohne weiteres nicht. Es kommen hier prinzipiell dieselben Schwierigkeiten in Betracht, wie bei der Reinigung der Salzsäure. Ein Rest Arsen bleibt zurück. Mit dem schon oben erwähnten mehrfach empfohlenen Zusatz von Eisenchlorür gelingt es zwar, den Uebergang des Arsentrichlorids zu beschleunigen, dieser Uebergang ist aber bei weitem nicht quantitativ, wie nachstehender Versuch lehrt:

Versuch I. 250 ccm. Salzsäure 1,19, werden nach Zusatz von einem Gramm Eisenchlorür und $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 (als Arsensäurelösung) destilliert und in Wasser aufgefangen, welchem einige milliäq. unterchloriger Säure zugesetzt wurden. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen, die erste Fraktion abgeschieden, nachdem $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge Salzsäure übergegangen war, die zweite enthielt den Rest. Der Rückstand wurde besonders geprüft, indem man die Salzsäure durch unterchlorige Säure zerstörte, weiter wie sonst behandelte und in den Marsh-Apparat brachte. Das nicht überdestillierte Arsen wurde darin gefunden.

I. Fraktion. *Spiegel* = $\frac{7}{100}$ mgr.

II. » » = $\frac{1}{100}$ »

Versuche, Salzsäure in Schwefelsäure eintropfen zu lassen und das Arsen-trichlorid auf diese Weise wegzutreiben, misslangen ebenfalls. Selbst wenn man von arseniger Säure ausgeht, wenn also die dem Eisenchlorür zufal-lende Reduktionsarbeit nicht verlangt wird, ist das Resultat das gleiche. Wohl aber gelingt ein quantitativer Uebergang des Arsens nach der Methode von Jannasch ¹⁾: Reduktion mit Hydrazinsulfat und Zusatz von Bromkalium. Alles Arsen destilliert mit den ersten $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge Salzsäure. Im letzten Drittel ist keine Spur von Arsen mehr nachzuweisen.

Versuch I. 150 ccm. Salzsäure, 1,19, dazu 1 milligramm As_2O_3 als Arsen-säurelösung, 1 gr. Bromkalium, 0,2 gr. Hydrazinsulfat, wurden destilliert, in 5 Fraktionen abgeteilt.

I. Fraktion. Abdestilliert 850 milliæq. Salzsäure. Vom Destillat $\frac{1}{20}$ mit unterchloriger Säure zerstört und im Marsh geprüft:

Spiegel = 0,004 mgr. im ganzen 0,8 mgr.

II. Fraktion. Abdestilliert 276 milliæq. Davon $\frac{4}{100}$ zur Analyse genom-men:

Spiegel = 0,005 mgr. im ganzen 0,2 mgr.

III. Fraktion. Abdestilliert 133 milliæq. Zur Analyse $\frac{1}{10}$ genommen:

Spiegel = 0,002 mgr. im ganzen 0,02 mgr.

IV. Fraktion. 133 milliæq. abdestilliert. Zur Analyse $\frac{1}{5}$ genommen:

Spiegel = 0,001 mgr. im ganzen 0,005 mgr.

Zum Rückstand wurde etwas konzentrierte Salzsäure, Hydrazinsulfat und Bromkalium gegeben und abdestilliert; in diesem Destillat war aber kein Arsen mehr nachzuweisen. Wenn man die Summe der aus den ersten 4 Fraktionen erzeugten Arsenspiegel macht, so bekommt man eine Zahl, die etwas grösser ist, als das zugegebene Arsen. Der Fehler kommt teils von der Schätzung der Spiegel, wo man sehr leicht minimale Fehler macht, welche sich multiplizieren, wenn man die gesammte Menge ausrechnet; teils davon, dass dieser Versuch mit der Kahlbaum'schen reinsten Salzsäure für forensische Zwecke, welche wie ein vorhergehender Versuch zeigt, ungefähr 0,002 milligramm Arsen in 100 ccm. enthält, gemacht worden ist.

Versuch II. 50 ccm. Salzsäure, 1,19 = 602 milliæq. ClH mit $\frac{1}{100}$ milli-gramm As_2O_3 , 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat destilliert, in 2 Fraktionen abgeteilt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43. 1218.

I. Fraktion. Abdestilliert 210 milliaeq. Salzsäure, zur Analyse alles genommen :

$$\text{Spiegel} = {}^9\frac{5}{1000} - \frac{1}{400} \text{ mgr.}$$

II. Fraktion. Abdestilliert 120, alles zur Analyse genommen :

$$\text{Spiegel} = \frac{3}{40} \mu \text{ gr.}$$

Man ersieht aus folgenden Versuchen, dass die Destillation des Arsens mittels Kochsalz und Schwefelsäure vollständig gelingt und dass die Anwendung von $\frac{1}{3}$ gr.mol. Kochsalz auf 1 gr.mol. Schwefelsäure genügt, während $\frac{1}{3}$ gr.mol. zu wenig ist, gleichgültig ob die Arsenmenge gross oder klein ist.

Versuch I. $\frac{1}{3}$ gr.mol. Kochsalz auf 1 gr.mol. Schwefelsäure, 6 gr. Kochsalz ($\frac{1}{10}$ gr.mol.), 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat werden fein gepulvert in einen Quarzkolben gebracht. Darüber 30 ccm. konzentrierte Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ gr.mol.) mit 13 ccm. Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 (als Arsensäurelösung) versetzt, hineingegossen, dann erwärmt, das entweichende Salzsäuregas in Wasser aufgefangen. *Spiegel* = 0,05 milligramm, also nur die Hälfte des vorhandenen Arsens.

Der unvollständige Uebergang ist nicht etwa auf die grosse Menge des zugesetzten Arsens zurückzuführen :

Versuch II. 6 gr. Kochsalz, Bromkalium, Hydrazinsulfat in Quarzkolben gebracht, darüber 30 ccm. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und $\frac{5}{1000}$ mgr. As_2O_3 hineingetropt. *Spiegel* = 3μ gr. As_2O_3 .

Nach dem Erkalten wurde dem Destillationsrückstand noch 6 gr. Kochsalz, etwas Bromkalium und Hydrazinsulfat zugesetzt und weiter erwärmt. *Spiegel* = $\frac{2}{1000}$ milligramm.

Versuch III. Ein halbes gr. mol. Schwefelsäure mit 15 ccm. Wasser und $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 über $\frac{1}{6}$ gr.mol. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft, erwärmt. *Spiegel* = $\frac{1}{10}$ mgr.

Dem Reste werden wieder 10 gr. Kochsalz, Hydrazinsulfat und Bromkalium zugesetzt und weiter destilliert. *Spiegel* = 0.

Versuch IV. 55 gr. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und $\frac{1}{2} \mu$ gr. As_2O_3 über 10 gr. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft, erwärmt etc. *Spiegel* = $\frac{1}{2} \mu$ gr.

Dieser Uebergang des AsCl_3 , der, wie eben gezeigt, beim Verhältniss von 1 gr.mol. H_2SO_4 auf $\frac{1}{3}$ gr.mol. NaCl , vollständig ist, aber bei Anwendung von nur $\frac{1}{5}$ gr.mol. Kochsalz auf 1 gr.mol. H_2SO_4 ungefähr auf die Hälfte fällt, nimmt ab mit der Kochsalzmenge und ist schliesslich = 0 bei Anwendung von 1 gr.mol. H_2SO_4 auf $\frac{1}{10}$ gr.mol. NaCl .

Wird die Schwefelsäure nicht oder ungenügend verdünnt, so kann alles Arsen zurückgehalten werden, dank der oxydirenden Wirkung des in Freiheit gesetzten Broms.

Versuch I. 99 gr. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 über 6 gr. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft. Als die Säure hineingebracht war, zersetzte sich das Bromkalium unter starker Entwicklung von Bromdämpfen. Das Destillat wurde wie bei allen anderen Versuchen behandelt und untersucht. *Spiegel* = 0.

Versuch II. 1 gr. mol. konzentrierter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz mit 1 μ gr. As_2O_3 über $\frac{1}{3}$ gr. mol. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat hineingetropft. Wie im vorhergehenden Versuch war eine starke Bromentwicklung zu beobachten. *Spiegel* = 0.

Die beiden nachstehenden Versuche zeigen, dass in den kleinen in Betracht kommenden Mengen Bromkalium und Hydrazinsulfat Arsen nicht, bzw. kaum nachgewiesen werden konnte.

Versuch III. 6 gr. Bromkalium werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Bromwasserstoff durch unterchlorige Säure oxydiert und am Wasserbade eingedampft, am Asbestring bis zum beginnenden Rauchen erwärmt, mit Wasser verdünnt und im Marsh-Apparat geprüft. *Spiegel* = $\frac{3}{10}$ μ gr. As_2O_3 .

Versuch IV. 1.48 gr. Hydrazinsulfat mit 20 ccm. konzentrierter Salzsäure und 1 gr. Bromkalium destilliert, das Destillat mit unterchloriger Säure zerstört, eingedampft, etc., und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 0.

Versuch V. Prüfung des destillierten Wassers.

Ein Liter destilliertes Wasser wurde in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 0.

Trennung des Arsens nach Zerstörung der org. Substanz.

Die aus der Zerstörung der organischen Substanz resultierende arsenhaltige Schwefelsäure (pag. 202) wird auf 20 % Wassergehalt gebracht und auf ein Gemisch von Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat, welches sich in einem Quarzkolben befindet, eintropfen lassen. Das Kochsalz muss gut mit dem Bromkalium und Hydrazinsulfat verrieben werden. Man spült den Tropftrichter mit wenig Säure nach, schüttelt den Kolben und erwärmt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht. Es ist ganz überflüssig, länger zu erwärmen, da alles Arsen schon übergegangen ist, wenn die Gasentwicklung aufhört. Das Destillat durchstreicht ein Quarzrohr und wird in zwei hintereinander geschalteten Quarzkolben aufgefangen, in denen sich Wasser und etwas unterchlorige Säure befindet. Das Destillat

wird in einem Messzylinder auf ein bequemes Volumen aufgefüllt, die Konzentration durch Titrieren bestimmt, und es kann zur Zerstörung der Salzsäure im Gesamtdestillat oder in einem Teil desselben durch unterchlorige Säure geschritten werden. Da die Zerstörung grösserer Mengen Salzsäure ziemlich Zeit und Materialien erfordert und da das Arsen schon im ersten Drittel des Destillats übergeht, so empfiehlt es sich, wenn Substanzmengen mit sehr geringem Arsengehalt vorliegen, die erste Destillation so zu leiten, dass eine konzentrierte Salzsäure resultiert und eine zweite Destillation über Bromkalium und Hydrazinsulfat vorzunehmen.

Zerstörung der Salzsäure.

Wenn man die zahlreichen bis jetzt bekannten Methoden der Zerstörung arsenhaltiger organischer Substanzen, von welchen die wichtigsten am Anfang dieser Arbeit kurz genannt wurden, übersieht, so ersieht man, dass sie meist nur Variationen zweier Prinzipien sind.

1. Zerstörung mit Salpetersäure und Schwefelsäure.
2. Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

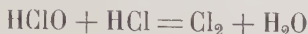
Diese beiden Methoden sind gut anwendbar. Die Schwierigkeit beginnt erst, nachdem die organische Substanz bereits zerstört ist und das Arsen nachgewiesen werden soll. Im ersten Falle steht man vor einer grossen Menge Schwefelsäure, die einen Marsh-Apparat von grossen Dimensionen erfordert. Raucht man einen Teil davon ab, wie Denigès, so treten durch das Abrauchen Arsenverluste ein. Ausserdem ist es eine höchst unsaubere Arbeit, bei welcher man nie sicher ist, ob nicht Verluste entstehen durch das Hinaufkriechen der Schwefelsäure an den Schalenwandungen. Die von uns erzielten Resultate waren daher zu ungenau, um zu befriedigen.

Trennt man das Arsen durch Füllen mittels Schwefelwasserstoff, Eisenhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd, so lassen die Resultate ebenfalls zu wünschen übrig, wie wir gesehen haben. Beim Füllen mit Schwefelwasserstoff sind die Resultate schon aus dem Grunde ungenau, weil dieses Gas einerseits selbst nicht sicher arsenfrei ist, andererseits weil das in Lösung befindliche Arsen sich nicht quantitativ durch Schwefelwasserstoff ausscheidet. Fällt man mit Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd so kommen in den Marsh-Apparat Metalle hinein, die den Arsenspiegel beeinflussen.

Im Falle der Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat steht man vor einer salzsauren Lösung, die unmöglich wegen der grossen Flüchtigkeit

des Arsentrichlorids direkt eingedampft werden kann. Man war bis jetzt genötigt, das Arsen mit Schwefelwasserstoff zu fällen, was schon als unzuverlässig erklärt wurde.

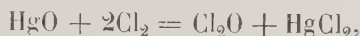
Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Billeter gelang es, durch die Anwendung einer langbekannten Reaktion :



diese Schwierigkeiten zu beseitigen. Auf diese Weise bekommt man, wie weiter gezeigt wird, mit beiden Zerstörungsprinzipien vollständig befriedigende Resultate.

Chlormonoxyd Cl_2O , in wässriger Lösung HClO , wurde im Jahre 1834 von Balard entdeckt, bei seinen Arbeiten über die bleichende Wirkung des Chlors (*Ann. de Chim. et de Phys.* 1834 (2) t. LVII, pag. 225). Es ist eine höchst reaktionsfähige Verbindung, deren oxydierende Wirkung viel grösser als die des Chlors ist. Mit organischer Materie reagiert es explosionsartig, die Epidermis wird dadurch stark angegriffen. Von den zahlreichen Arbeiten über die unterchlorige Säure und sein Anhydrid nenne ich nur folgende : Garzarolli-Turnlack und Schacherl (*Ann.* 230, 273).

Die beste Darstellungsweise wurde von Gay-Lussac angegeben und von Pelouze modifiziert.



welches in Wasser eingeleitet unterchlorige Säure bildet :



(*Dict. de Chimie pure et appliquée*, 7308.) In jüngster Zeit hat Herr de Montmollin (Universität, Neuchâtel) die Darstellungsweisen und die Zersetzungen der unterchlorigen Säure durchstudiert.

In vorliegender Arbeit wurde den Erfahrungen des Herrn de Montmollin Rechnung getragen. Die nachstehende Beschreibung der Apparatur ist mit kleinen Modifikationen dieselbe wie die, welche Herr de Montmollin für seine Versuche angewandt hatte.

Der Apparat (Fig. II), dessen ich mich zur Zerstörung der Salzsäure bediente, bestand aus einem Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Kork zur Aufnahme des Kaliumpermanganats, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter mit seinem Hals bis in die obere Hälfte des Kolbens reichte. Die zweite Bohrung diente zum Fortleiten des erzeugten Chlorgases, welches letzteres durch eine Waschflasche mit Wasser und sodann durch eine solche mit Schwefelsäure geleitet wurde. War das Chlor auf diese Weise von

mitgerissenen Stoffen und dem grössten Theile der Feuchtigkeit befreit, so wurde es noch zum Nachtrocknen durch einen mit Glasperlen und Schwefelsäure beschickten Trockenturm geführt. Dieses von jeder Spur Feuchtigkeit befreite Chlorgas liess man nun durch einen 110—120 cm. langen Kühler streichen, dessen inneres Rohr ein Lumen von 1—1,5 cm. hat. Diese Röhre war mit Quecksilberoxyd gefüllt, und demselben entströmte dann das Chlormonoxyd in das mit der Salzsäurelösung beschickte Zerstörungsfläschchen. An beiden Enden der Röhre lag als Schutz für etwaig mitgerissene Körper eine ca. 4—5 cm. lange Schicht von langfaserigem, ausgeglühtem Asbest. Das gelbe gefällte Quecksilberoxyd war vor dem Gebrauch zwei Stunden auf 300° erhitzt und dann im Vacuum-Exsikator erkalten gelassen. Um ein Zusammenballen des feinen Quecksilberoxyds und folglich ein Verstopfen der Röhren zu vermeiden, wird es mit ca. demselben Volumen fein gekörnten, ausgeglühten Bimssteins vermischt. Das zweite Ende des Quecksilberoxydrohres ist mit einem aus Resistenzglas hergestellten Zerstörungsgefäss verbunden, welches die salzsaure Lösung enthält. Das Ansatzrohr des Zerstörungsgefässes ist auch mit einer Asbestschicht versehen und ist mit dem Quecksilberoxydrohr durch einen Kautschukschlauch verbunden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass die beiden Glasröhren genau aneinander passen, also gleiches Kaliber haben und an den Enden gerade abgeschliffen sind, damit eine Berührung des Chlormonoxys mit dem sie verbindenden Kautschukschlauch verhindert wird. Auf das Trocknen des Chlors ist sehr zu achten; ist das Chlor nicht genügend trocken, so bräunt sich das Quecksilberoxyd und verliert seine Wirkung. Ebenso darf der Chlorstrom nicht zu rasch sein, denn in diesem Falle geht ein Teil unverändert durch das Rohr. Die besten Resultate bekommt man bei einem Gasstrom von 78—80 Gasblasen in der Minute.

Ein ungefährer Maassstab für die benötigte Menge der unterchlorigen Säure, bezw. deren Ausgangsmaterialien, wurde durch Versuche aufgestellt.

So lieferten:

50 gr. HgO	lieferten	188 milliäq. HClO
50 » » »	220 » »	
60 » » »	237 » »	
60 » » »	240 » »	
60 » » »	295 » »	
100 » » »	403 » »	
100 » » »	488 » »	

oder im Mittel 100 gr. HgO lieferten 416 milliäq. HClO

überhaupt und

50 gr. HgO	in 3 Stunden	128 milliäq. HClO
60 » » »	5 »	240 » »
70 » » »	2 1/2 »	133 » »

Auf 50 gr. HgO kamen 20 gr. Kaliumpermanganat und 150 cem. technischer Salzsäure.

Absolute Arsenfreiheit der verwendeten Chemikalien ist nicht erforderlich. Es genügen die gewöhnlichen Handelsprodukte.

Die zur Zersetzung des Kaliumpermanganats angewandte technische Salzsäure ist bekanntlich stark arsenhaltig, doch ist das damit dargestellte Chlormonoxyd arsenfrei. Einen Beweis dafür liefert folgender Versuch.

Versuch I. Das aus 60 gr. HgO , 30 gr. KMnO_4 und etwa 200 cem. Salzsäure gebildete Chlormonoxyd wurde in 100 cem. dest. Wasser aufgefangen und nach Zerstören der unterchlorigen Säure, Eindampfen etc., in den Marsh-Apparat gebracht. *Spiegel* = 0.

Das Quecksilberoxyd ist nicht auf Arsengehalt geprüft worden, Versuch I bildet aber zugleich einen Beweis dafür, dass das käufliche Produkt für unsere Zwecke rein genug ist. Stellt man indess ein stark arsenhaltiges HgO dar, so wird ein, wenn auch sehr kleiner Teil durch das ausströmende Gas mitgerissen.

Versuch II. Zu 90 gr. HgCl_2 wurden 5 mgr. Arsen (als Arsensäurelösung) zugesetzt und daraus durch Natronlauge das Quecksilberoxyd ausgefällt. Dieses wurde abfiltriert und getrocknet und ergab nach dem Glühen 70 gr. Quecksilberoxyd. Daraus wurde die unterchlorige Säure dargestellt, indem man in der vorher beschriebenen Anordnung einige Stunden hindurch Chlorgas darüber leitete. Das sich bildende Cl_2O wird in dest. Wasser aufgefangen und wie in Versuch I. untersucht. *Spiegel* = $\frac{1}{2} \mu$ gr. As_2O_3 .

Das Ende der Zerstörung kann man nur durch Titration bestimmen. Man setzt zu einer Probe $n/10$ Salzsäure und titriert mit $n/10$ Natronlauge zurück, nachdem das aufgelöste Chlor durch einen Luftstrom weggesaugt wurde. Die Zerstörung ist zu Ende, wenn die zum Zurücktitrieren verwendete Natronlauge die zugesetzte Menge Salzsäure nicht übersteigt. Anders als durch Titration kann man die Endreaktion nicht erkennen; denn dieser Moment ist durch keine sichtbare Reaktion gekennzeichnet. Theoretisch sollte man diesen Punkt daran erkennen, dass vom Momente an, in welchem der letzte Rest Salzsäure zerstört wurde, jede Gasentwicklung im Zerstörungsgefäß aufhören soll, denn das überschüssige Chlormonoxyd wird sofort absorbiert. Der praktische Gang der Zersetzung ist aber ein anderer. Ich habe viele Versuche angestellt, um den Grund dieser Anomalie festzustellen.

Dazu wurde an das Zerstörungsgläschen, welches die salzsaure Lösung enthält, ein zweites mit destilliertem Wasser angeschaltet und nun wurden die Gasblasen in den 2 Gläsern verglichen. Theoretisch soll während des Chloreinleitens durch das zweite Gläschen eben so viel Gas gehen als durch das erste, in der Voraussetzung, dass die Umsetzung momentan sei.

Am Ende der Operation soll durch das zweite Gläschen kein Gas mehr gehen.

Es geht aber doch Gas durch und dies kann auf zwei Gründen beruhen.

1. Das Chlormonoxydgas ist nicht rein. Selbst wenn man das Gas in Wasser einleitet, wird nicht alles absorbiert. Das unabsorbierte Gas besteht grösstenteils aus unverändertem Chlor, dem etwas Sauerstoff beigemengt sein kann, gebildet durch



und Luft.

2. Die Reaktion ist nicht momentan. Gegen Ende der Zerstörung tritt meistens, aber nicht immer, ein starkes Perlen der ganzen Zerstörungsflüssigkeit ein, was auf allmähliches Zersetzen eines gebildeten Zwischenproduktes deutet. Oefter, besonders wenn die Operation im kalten Zimmer vorgenommen wurde, war auch eine Ausscheidung weisser, salmiakartiger Kristalle zu bemerken, die sich schnell vermehrten, wenn mit dem Chlormonoxydeinleiten fortgefahren wurde. Die Flüssigkeit über der Kristallmasse perlte auch stark. In Eis gekühlt waren die Kristalle sehr beständig, in warmes Wasser gestellt, zersetzten sie sich allmählich unter Chlorentwicklung. Dieser Körper ist begreiflich nichts anderes als Chlorhydrat. $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Seine Bildung bei Zimmertemperatur aus ClOH und ClH deutet offenbar darauf hin, dass die Substanz nicht als eigentliches Chlorhydrat, sondern als eine molekulare Verbindung von unterchloriger Säure und Salzsäure aufzufassen ist, d. h. sie spricht zu Gunsten der Auffassung, die schon von C. Göpner (*Ber.* 8,287) vertreten worden ist. Es ist also die allmähliche Zersetzung des Chlorhydrates, die das Perlen bewirkt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt nicht nur von der Temperatur und den Konzentrationsverhältnissen ab, sondern auch von uncontrollirbaren Nebenumständen. Es gelang nicht, durch mässiges Erwärmen die Reaction derart zu beschleunigen, dass die Zersetzung des gebildeten Chlorhydrates mit der Zerstörung der Salzsäure auch nur annähernd zusammenfiel.

Es blieb deshalb nichts anderes übrig als folgendermassen zu verfahren: Man verwendet diejenige Menge Quecksilberoxyd, die nach den weiter oben mitgetheilten Erfahrungen nötig ist, um die zur Zerstörung der vorhandenen Salzsäure erforderliche Menge Chlormonoxyd zu erzeugen, nämlich etwa 25 g. Quecksilberoxyd auf 100 milliäq. ClH (und natürlich die entsprechenden Mengen Salzsäure und Kaliumpermanganat). Nach beendiger Chlorentwicklung überzeugt man sich durch eine Titration von der stattgehabten Zerstörung der Salzsäure. Sollte die Zerstörung nicht vollständig sein, so fügt man am Besten die noch fehlende unterchlorige Säure in Form von ca. doppelt normaler wässriger Lösung hinzu, von der man zweckmässig eine kleine Menge vorrätig hält.

Ein nicht zu grosser Ueberschuss von unterchloriger Säure bietet keinen Nachteil. Ein grösserer (etwa über 20 milliäquivalent ClOH betragender)

Ueberschuss, der übrigens bei obigem Verfahren sich kaum einstellen dürfte, wäre eventuell durch Zusatz von etwas weniger als der äquivalenten Menge Salzsäure zu entfernen.

Ist die Lösung so weit vorbereitet, so setzt man 10 cem. 15 %iger Schwefelsäure zu, dampft am Wasserbade ein und erwärmt am Asbestring bis zum beginnenden Rauchen. Nach dem Erkalten verdünnt man so, dass die Lösung wieder ungefähr 15 % Schwefelsäure enthält, und bringt in den Marsh-Apparat.

Chlormonoxyd, gasförmig oder kondensiert, ist bekanntlich sehr explosiv. Es explodirt namentlich leicht in Berührung mit organischen Substanzen.

Wenn wie eben beschrieben operiert wird, ist indess eine Explosionsgefahr völlig ausgeschlossen. Dagegen würde fast unfehlbar Explosion eintreten, wenn *während* der Entwicklung des Chlormonoxys das zu seiner Aufnahme bestimmte Zerstörungsgefäss abgenommen würde, da alsdann das Gas mit dem das Gefäss und das Quecksilberoxydrohr verbindenden Kautschukschlauch in Berührung käme. Bei einer unter solchen Umständen stattgehabten Verpuffung wurde ein grosser Teil des Quecksilberoxyds aus dem Rohr herausgeschleudert : weiterer Schaden wurde aber nicht angerichtet.

II. KAPITEL

Der Marsh-Apparat.

Zu den Arsenbestimmungen wurde der Marsh-Apparat wie ihn Skizze 3 zeigt, verwendet. Es ist im Prinzip derselbe, wie ihn Lockemann, Hefti und andere anwenden. Am Prinzip des Verfahrens wurde gar nichts geändert. Die Operation zerfällt wie bekannt in drei Teile :

1. Ueberführung der Arsensauerstoffverbindung (AsO_4H_3) in Arsenwasserstoff durch naszierenden Wasserstoff, welcher wie üblich aus verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelt wurde ;

2. Trocknen des arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffs ;

3. Zerlegen des Arsenwasserstoffs durch Glühen.

Jedoch wurde, wie schon in der Einleitung bemerkt, eine Aenderung insofern getroffen, als darauf hingearbeitet wurde, möglichst kleine Abmessungen zu schaffen. Diese sind ermöglicht in erster Linie dadurch, dass die auf Arsen zu prüfende Substanz eben überhaupt nichts anderes darstellt, als nur die in den Apparat einzuführende Arsensäure.

In zweiter Linie verdrängen wir die Luft aus dem Entwicklungsgefäss, nach dem Vorgang mehrerer Autoren, durch Wasserstoff, der in einem ähnlichen, dem ersten vorgeschalteten Gefäss, von etwas grösseren Dimensionen, entwickelt wird. Diese vorgängige Wasserstoffentwicklung erlaubt zugleich die Prüfung der Reagentien. Die beiden Fläschchen fassen ca. 30 und 50 ccm. Es liegt auf der Hand, dass durch den geringeren Reagenzienverbrauch eine grössere Sicherheit des Arsenausschlusses aus den Reagenzien erzielt wird.

Die Vorteile, den Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink darzustellen gegenüber der Anwendung anderer Säuren und Metalle sind so bekannt, dass darüber nichts mehr gesagt werden muss. Ebenso selbstverständlich ist es, dass man aus dem Apparat die Luft durch Wasserstoff verdrängt, welcher auf dieselbe Weise erzeugt wurde wie der Wasserstoff, welchen

man zur Reduktion der Arsensäure benutzt. Diese gewöhnlich angewandte Methode bietet auch den Vorteil, dass die zur Verwendung kommenden Substanzen in dem einen und dem anderen Fall dieselben sind und keine besondere Untersuchung auf Arsenfreiheit erfordern.

Die Schwefelsäure wurde bei unseren Arbeiten 15 %ig angewandt, das ist auch nach Lockemann die richtigste Konzentration. Es kommen davon in die beiden Entwicklungsgefässe ca. 30, resp. 20 ccm. Die dazu in Porzellanflaschen aufbewahrte reine konzentrierte Schwefelsäure des Handels und in diesen Mengen geprüft, gab keine Spur von Arsen.

Das Kahlbaumsche arsenfreie Stangen-zink wurde zu Drehspänen verarbeitet, wobei es in ganz dünnen Spiralen sehr bequem zu brauchen war. Davon war nicht mehr als 2, resp. 3 gr. in jedes Entwicklungsgefäss nötig; in diesen kleinen Menge war absolut kein Arsen nachzuweisen.

Die Reagenzien müssen ein für allemal geprüft werden. Das Zink soll so verschlossen werden, dass kein Staub oder andere Verunreinigungen hineinkommen, und die Schwefelsäure, besonders die verdünnte, soll, wie schon gesagt, in Porzellanflaschen aufbewahrt werden, weil sie aus Glasgefässen Arsen auflösen könnte.

Aktivieren von Zink. Das so reine Zink reagiert sehr träge und muss durch Zusatz eines anderen Metalls aktiviert werden. Das aktivierende Metall ist aber sehr sorgfältig zu wählen, denn die meisten bewirken mehr oder weniger namhafte Arsenverluste, die vermuthlich auf die Bildung unflüchtiger Arsenwasserstoffverbindungen zurückzuführen sind. A. Chapman und A. D. Law machten darüber eine grosse Reihe von Versuchen und stellten eine Skala auf, in der die Metalle nach ihrer Fähigkeit, das Arsen zurückzuhalten, figurieren. Merkwürdigerweise steht dabei das Kupfer zwischen den stark zurückhaltenden Metallen.

Diese Behauptung bildet aber einen starken Widerspruch zu meinen Versuchen, welche vollständig den von Lockemann und Hefti gemachten Erfahrungen entsprechen und welche das Kupfer als ein ganz vortreffliches Activierungsmittel zeigen.

Als solche kommen überhaupt in Betracht nur Platin und Kupfer. Dabei ist aber der Umstand zu berücksichtigen, dass jedes aktivierende Mittel, so ideal es auch sei, wenn es in Form von Metalllösung mit der Arsenlösung zusammentrifft, Arsen zurückhält.

Bei meinen Versuchen über die Zweckmässigkeit des Platins als Activierungsmittel, verwendete ich dieses Metall in Form von Platinchlorwasserstoffsäurelösungen.

Ich verfuhr in der Weise, dass ich das zu einem Versuche abgewogene Zink in dem Entwicklungsgefäss mit destilliertem Wasser übergoss und dazu einige Tropfen 0,5 %iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung hineinbrachte. Nach 10 Minuten goss ich die Lösung ab und spülte sorgfältig mit

destilliertem Wasser nach. Die Resultate, die ich damit erhielt, waren von den von Hefti und Lockemann gewonnenen ziemlich verschieden. Hefti erhielt mit $\frac{5}{1000}$ mgr. Arsensäurelösung einen kaum mehr sichtbaren Spiegel. Bei so grossen Mengen Arsen waren meine Resultate gleich, ob ich Platin oder Kupfer zum Aktivieren brauchte. Erst von $\frac{3}{1000}$ mgr. an bemerkte ich einen Unterschied, innerhalb dieser Grenzen war aber ein ganz auffallendes Schwanken in der Grösse der Spiegel zu beobachten, was mich auch bewog, ein anderes Aktivierungsmittel zu suchen. Oft erhielt ich mit $\frac{1}{1000}$ mgr. einen sehr schönen Spiegel, manchesmal war aber ein Ring, welcher derselben Menge Arsen entsprechen sollte, kaum mehr zu sehen. Das Platinchlorid kann also einen Teil des Arsens zurückhalten, sei es dass es, wie Bernstein annimmt, dasselbe in festen Arsenwasserstoff verwandelt, oder wie Thiele behauptet, es als eine Verbindung von Arsen und Platin festhält und dieser Vorgang wird durch ganz unbedeutende, dem Experimentator völlig entgehende Umstände beeinflusst. In gewissen Grenzen ist diese zurückgehaltene Menge Arsen konstant, denn von $\frac{3.5}{1000}$ mgr. an ist kein Schwanken mehr zu beobachten und die Spiegel entsprechen vollkommen, den mit verkupferten Zink erhaltenen.

Das von Lockemann und Hefti so empfohlene Kupfer scheint bis jetzt allen Anforderungen zu genügen. Lockemann verwendet es in der Form von Kupfersulfat, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren ganz arsenfrei erhalten werden kann. Er lässt Stangen-zink zu groben Stücken schneiden, verkupfert das ganze Zink auf einmal und nimmt dann zu jedem Versuch 4—5 Stücke davon, welche 7—10 gr. Zink entsprechen. Da aber die Oberfläche dieses Zinks klein ist, so nimmt die Reaktion, die anfangs ziemlich stark ist, ab, sobald das Kupfer vom Zink abgelöst ist. Um das zu vermeiden, wendet Hefti eine Legierung von Zink mit Kupfer an, was einen ganz regelmässigen Wasserstoffstrom liefert.

Da bei meinem Verfahren durch die Verarbeitung des Zinks zu Drehspänen, dieses eine sehr grosse Oberfläche gewonnen hatte und dadurch der bisherige Nachteil der Lockemannschen Verkupferungsmethode beseitigt war, zog ich diese Methode, welche auch die grössere Sicherheit gegen ein Arseneinbringen bietet, der von Hefti empfohlenen vor. Auf diese Weise präpariertes Zink liefert während der ganzen Reaktionsdauer einen guten, gleichmässigen Wasserstoffstrom.

Auch fand ich zweckmässiger, jedesmal die zu einer Operation nötige Zinkmenge zu verkupfern und operierte dabei mit einer $\frac{5}{10}$ igen Kupfersulfatlösung.

In jedes Entwicklungsgefäss brachte ich 3, resp. 2 gr. Zink, goss darüber Wasser und pipettierte dann in das erste Wasserstoffentwicklungsgefäss 4 ccm. in das zweite, wo die Arsenlösung reduziert werden soll, $\frac{1}{2}$ ccm. der $\frac{5}{10}$ igen Kupfersulfatlösung. Nach einer Minute wurde das

Wasser abgegossen und sorgfältig das Zink zweimal nachgespült. Ich muss extra betonen, dass die geringste Spur der Kupfersulfatlösung Arsen zurückhält.

Da das Arsen selbst stark aktivierend auf das Auflösen von Zink wirkt, so soll man bei Mengen von 3_{100} mgr. an weniger als $1\frac{1}{2}$ ccm. Kupfersulfatlösung nehmen, um nicht einen zu raschen Wasserstoffstrom zu erhalten. Umgekehrt kann man bis zu 1 ccm. Lösung gehen, wenn es voraus bekannt ist, dass die Arsenlösung unter 3_{1000} mgr. Arsen enthält. Je langsamer der Wasserstoffstrom ist, um so konzentrierter wird der Spiegel, folglich leichter zu vergleichen.

Als *Trockenmittel* benutzte ich kristallisiertes Chlorcalcium und behielt die Form des Lockemannschen Chlorcalciumröhrchens bei. Lange Zeit arbeitete ich mit geschmolzenem Chlorcalcium und erhielt stets gute Resultate. Ich blieb schliesslich beim kristallisierten Salz, nur weil Lockemann und Hefti es so sehr empfehlen, ich merkte aber in den Resultaten keinen Unterschied. Man hat anfangs einen instinctiven Widerwillen, mit diesem so leicht zerfliesslichen Salz zu arbeiten; wenn man aber Sorge trägt, das Chlorcalciumröhrchen nach jeder Operation in einem Exsikkator aufzubewahren, so geht es ganz glatt. Meine Röhrchen waren wie die von Lockemann, 10 cm lang.

Die Zersetzungsröhrchen müssen mit grosser Sorgfalt ausgesucht werden. Diese sollen aus schwer schmelzbarem Glas sein, 1 mm. Wandstärke und ein Lumen von 4 mm. haben. Hefti scheint (nach der Abbildung zu schliessen) Röhrchen mit angeschmolzenem Kapillarrohr zu verwenden. Ich fand aber die ausgezogenen viel besser. Die angeschmolzenen haben eine zu dicke Wandung im Verhältnis zum Lumen und das führt erstens zu optischen Täuschungen, bei der Abschätzung der Spiegel und ausserdem scheint die Bildung der Spiegel beeinträchtigt zu werden; dann ist der Diameter bei zweitem nicht bei allen Röhrchen gleich. Ausserdem ist der innere Diameter nicht gleich in einer Röhrenlänge. Oft ist der Durchschnitt nicht kreisrund und der Spiegel scheint verschieden, wenn man die Röhre dreht.

Wenn man ein gutes Glas bekommt, so ist es nach einiger Uebung nicht schwer, die Röhren so auszuziehen, dass man gleich weite Kapillaren bekommt. Die Kapillaren sollen nicht weniger als $1\frac{1}{2}$ mm. im Diameter haben, sonst geht ein Teil des Arsens verloren. Lockemann und Hefti wenden doppelt ausgezogene Kapillaren an, aber zu verschiedenen Zwecken. Lockemann benutzt die erste Kapillare um sich der Reinheit der Reagenzien zu versichern, Hefti um zu untersuchen, ob alles Arsen sich in der ersten Kapillare abgesetzt hat. Beide könnten Recht haben; ich finde aber dass es eine ganz unnötige Komplikation ist, es ist sehr unbequem damit zu arbeiten und die Röhren brechen sehr leicht ab. Lockemann und Hefti

reinigen die Röhrechen vor dem Gebrauch mit rauchender Salpetersäure, destilliertem Wasser, Alkohol und Aether. Ich reinigte die meinigen öfters nur dadurch, dass ich vor dem Ausziehen einen Filtrierpapierbausch durchstieß und dann das Röhrechen ausglühte. Dieses Reinigen erwies sich als absolut genügend.

Das Erwärmen der Reduktionsröhrechen geschieht mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Flachbrenner auf eine Länge von 5-6 cm. : es wird zum schwachen Rotglühen erhitzt.

Um scharf abgegrenzte Spiegel zu erhalten, habe ich immer die Kapillare gekühlt, was keine Neuerung bedeutet. Lockemann und Hefti kühlten auch durch einen feuchten Filtrierpapierstreifen, aber nur bei sehr geringem Arsengehalt. Dagegen fand ich die Kühlung sehr nötig, auch bei grossen Arsenmengen. Zur Kühlung benutzte ich einen an einen Kapillarheber gebundenen Faden, der um den Ort, wo sich das Arsen absetzen soll, mehrere Male umgewickelt war. Der Heber tauchte in eine Schale mit kaltem Wasser, welches ziemlich rasch durch den Heber auf den Faden tropft. Es ist zu beachten, dass die Stellung, welche die Flamme zum Kühlungsfaden einnimmt, nicht von geringem Einfluss auf die Qualität der gebildeten Spiegel ist ; diese Stellung muss durch einiges Ausprobieren gefunden werden. Der äusserste Rand der Flamme soll dem Faden so nahe wie möglich stehen.

Der Spiegel bildet sich, wenn die Flamme richtig gestellt ist, direkt unter dem Faden.

Dauer der Analysen. Bei den alten Arsenchemikern dauerte eine Analyse stundenlang, was auch verständlich war bei den grossen Apparaten, die so viel Zink erforderten ; aber auch Lockemann, dessen Apparat 50—150 ccm. Inhalt hat, lässt eine Operation mehrere Stunde dauern. Eine halbe Stunde bis $\frac{3}{4}$ Stunden wird bei ihm die Wasserstoffentwicklung zur Füllung des Apparates fortgesetzt, dann zündet er am Reduktionsrohr die Flamme an, und lässt 1—2 Stunden gehen, um die Reagenzien zu prüfen und ebenso lang geht der eigentliche Versuch. Stryzowsky mit seinem kleinen, aber unnötig komplizierten Apparat, braucht 2 — 2 $\frac{1}{2}$ Stunden, Hefti eine Stunde. Meine Versuche dauerten kaum länger als eine halbe Stunde.

Ich stellte viele Versuche an, um die nötige Reaktionsdauer zu bestimmen und diese ergaben mir, dass 20 Minuten genügen. Zu diesen Versuchen benutzte ich doppelt ausgezogene Röhrechen, wie sie Lockemann und Hefti immer anwenden und stellte unter jede Kapillare einen Brenner. Ich erwärmte erst eine bestimmte Zeit die erste Kapillare, dann zündete ich die Flamme unter der zweiten Kapillare an und löschte die erste Flamme aus. Wenn die erste Kapillare nicht genügend lange erwärmt war, so setzt sich in der zweiten das restirende Arsen ab.

Durch Verlängerung der Erwärmungszeit bei der ersten Kapillare

brachte ich heraus, dass 20 Minuten nötig, aber auch vollständig genügend waren, um alles Arsen abzuschcheiden. Wenn man nach dieser Zeit die zweite Kapillare noch erwärmte, so war dort der Spiegel stets = 0.

Es schiene natürlich, anzunehmen, dass eine Lösung, welche mehr Arsen enthält, länger braucht, bis alles abgeschieden ist. Merkwürdigerweise ist dies aber nicht der Fall und es ist sogar zu empfehlen, bei Mengen Arsen, die kleiner als $\frac{1}{100}$ mgr. sind, länger als 20 Minuten zu erwärmen. Es scheint, wenn man von vornherein eine kleine Menge Arsen einbringt, als ob dieses einen gewissen Widerstand zu überwindern hätte, bevor es als Arsenwasserstoff flüchtig wird und ein kleiner Teil davon wird immer fester zurückgehalten.

Schon Lockemann hat sich die Frage gestellt, ob auch alles Arsen reduziert wird und sich als Spiegel absetzt. Ich habe mich überzeugt, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass ein sehr kleiner, aber anscheinend konstanter Teil verloren geht, der entweder als fester Arsenwasserstoff im Reduktionsgefässe zurückbleibt, oder in irgend einer Form unaufgehalten durch das Röhrchen geht. Wenn man kleine Spiegel unter sich vergleicht, so bemerkt man, dass ihre Grössen nicht im Verhältnis der angewendeten Arsenmengen stehen, $\frac{1}{2} \mu$ gr. ist kleiner, als die Hälfte von 1μ gr., $\frac{1}{4} \mu$ gr. viel kleiner als die Hälfte von $\frac{1}{2} \mu$ gr. Zu der zweiten Annahme kam ich durch einige merkwürdige Beobachtungen:

In einigen äusserst seltenen Fällen beobachtete ich bei einem ganz normalen Analysengang, bei mässigem Wasserstoffstrom und guter Kühlung der Kapillare, dass ausser dem Hauptring, der an seiner Normalgrösse dadurch nichts einbüsste, sich gegen Ende der Kapillare noch ein zweiter Arsenring bildete. Manchesmal war es ein ganz dünnes, scharf abgegrenztes Ringelchen oder dann ein ganz schwacher Anflug auf einige mm. Länge verbreitet. Dieser Ring oder Anflug, hatte eine eigentümliche graue Farbe, die von der des Hauptringes verschieden war.

Auf welche zufällige Bedingungsänderung die Abscheidung dieser in anderen Fällen zweifellos verloren gegangenen Arsenmengen beruht, konnte nicht ermittelt werden.

Verschiedene Arsen-Modifikationen. Vergleicht man mehrere Arsenspiegel untereinander, so bemerkt man, dass deren Aussehen ziemlich verschieden ist, und dieser Unterschied, welcher nicht nur in der Farbe sondern auch in der Struktur der Spiegel liegt, ist bedeutend genug um auf die Existenz mehrerer Arsenmodifikationen zurückgeführt zu werden. Die Nuancen, welche die verschiedenen Arsenspiegel annehmen sind ziemlich zahlreich. Mit voller Sicherheit kann man aber folgende drei Modifikationen behaupten:

1. Eine zwischen schwarz und grau schwankende, stark metallisch glänzende, kristallisiert aussehende Modifikation.

In dieser Form treten die Spiegel am häufigsten auf und man könnte

sie als die stabilere bezeichnen. In diesem Zustande erscheint das Arsen viel kompakter als sonst. Vergleicht man zwei gleich grosse Spiegel, d. h. solche, welche aus gleichen Mengen Arsen gebildet wurden, so scheint — wenn die Spiegel nicht derselben Modifikation angehören — der aus grauem Arsen bestehende Spiegel grösser. Aus diesem Grunde ist es dringend zu empfehlen bei einer Normalskala mehrere Spiegelexemplare von jeder Grösse zu haben.

2. Sehr häufig tritt eine rehbraune, amorph aussehende Modifikation auf. Nach Retgers soll diese aus festem Arsenwasserstoff bestehen, während der schwarz-graue Beschlag vermutlich reguläres Arsen darstellt.

3. Die dritte Modifikation besteht aus einem stark metallisch glänzenden fast goldgelben Ring, welcher gegen sein Ende in's Braune überzugehen scheint. In dieser Form tritt das Arsen am seltensten auf.

Von welchen Faktoren die Bildung der einen oder der anderen Modifikation abhängt, konnte nicht festgestellt werden. Jedoch glaubte ich zu bemerken, dass die schwarze, stark metallisch glänzende Modifikation meistens bei einem stärkeren Wasserstoffstrom auftritt. Der goldgelbe Spiegel erscheint, wenn der Beschlag sich zwischen der Flamme und dem Kühlfaden bildet.

Aufbewahrung der Arsenspiegel. In der feinen Verteilung, in der das Arsen in den Spiegeln auftritt, ist es unbeständig und wird leicht oxydiert. Um dies zu vermeiden, schmilzt man die mit Wasserstoff gefüllten Röhrchen zu und bewahrt sie im Dunkeln auf. Die Resultate waren unbefriedigend, ebenso bei Anwendung von Kohlensäure, anstatt Wasserstoff. Panzer empfiehlt, die Röhrchen mit etwas Phosphorpentoxyd einzuschmelzen. Wenn man die nach Panzer zugeschmolzenen Röhrchen dann sorgfältig im Dunkeln aufbewahrt, so sind die Resultate bedeutend besser, aber auch dieses System ist für kleine Spiegel nicht befriedigend. Spiegel von $\frac{1}{2000}$ mgr. an verblassen nach kurzer Zeit, je kleiner um so rascher, und ganz minimale verschwinden sogar nach 1—2 Monaten. Ueber $\frac{1}{4000}$ mgr. aber bestehen die Spiegel unverändert.

Normalskala. Um die Spiegel zu bestimmen, bedient man sich der einzigen Methode von praktischer Bedeutung, der Vergleichsmethode.

Man stellt Spiegel mit Lösungen bekannten Arsengehaltes dar und bestimmt die Grösse der aus den zu untersuchenden Substanzen gewonnenen durch Vergleich mit diesen. Für diese Skala machte ich Arsensäurelösungen auf Arsentrioxyd berechnet. Ich löste 0.1 gr. Arsentrioxyd in Salpetersäure, dampfte mehreremale am Wasserbade ein, um die überschüssige Salpetersäure wegzutreiben und brachte dann auf 100 cem. Aus dieser Lösung stellte ich dann andere, verdünntere von verschiedenen Konzentrationen dar; damit wurde die Normalskala gemacht. Wenn ein grosser Arsenspiegel erzeugt werden soll, muss man, wie schon gesagt, das Zink

im Reduktionsgefäss sehr wenig aktivieren, weil das Arsen selbst ein starker Katalysator ist. Vorsichtshalber soll das Reduktionsgefäss in einen mit kaltem Wasser gefüllten Becher gestellt werden, um, wenn nötig, die Reaction zu verlangsamen. Ist der Wasserstoffstrom zu rasch, so büst der Spiegel an Schärfe ein. Ausserdem besteht die Gefahr, dass ein Teil unzer setzt durch die Kapillare geht. Die Schwefelsäure wird in solchen Fällen zu Schwefelwasserstoff reduziert und es bildet sich in der Kapillare ein Schwefelanflug, der den Arsenspiegel begreiflicherweise stört. Bei kleinen Spiegeln von $\frac{3}{1000}$ mgr. an ist diese Kühlung des Reduktionsgefässes nicht mehr nötig.

Spiegel, die grösser als $\frac{1}{100}$ mgr. sind, können nicht mehr sicher geschätzt werden. Daher empfiehlt es sich, wenn in einer Lösung mehr als $\frac{1}{100}$ mgr. Arsen enthalten ist, nur einen bestimmten Teil dieser Lösung zu analysieren.

Lockemann und Hefti behaupten, für ihre Skala auch deutliche Spiegel mit $\frac{1}{10} \mu$ gr. As_2O_3 erhalten zu haben. Ich kann nicht dasselbe behaupten. Mit $\frac{2}{10} \mu$ gr. erhielt ich noch sichtbare Spiegel, aber $\frac{1}{40} \mu$ gr. konnte nicht mehr sicher beobachtet werden.

Diese Grösse, $\frac{2}{10} \mu$ gr., bezeichneten wir als Genauigkeitsgrenze unseren Marsh-Apparates.

Analysengang. Die Entwicklungs- und Reduktionsgefässe werden sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschen und in jedes 1 $\frac{1}{2}$ —2 gr. Zink hineingegeben — in das erste etwas mehr — dann das Zink mit destilliertem Wasser übergossen, und in das Wasserstoffentwicklungsgefäss 3—4 ccm. einer Kupfersulfatlösung von $\frac{5}{100}$, in das Reduktionsgefäss 0,5 ccm. derselben Lösung hineinpipettiert, nach einer Minute das Wasser abgegossen und zweimal mit destilliertem Wasser ausgespült. Dann wird der Apparat wie in der Skizze montiert. Man öffnet den Hahn des Reduktionsgefässes so, dass es mit dem Entwicklungsgefässe in Verbindung steht und lässt die Schwefelsäure in das Entwicklungsgefäss hineinlaufen. Nach 8—10 Minuten ist die Luft ganz verdrängt; man zündet die Flamme vor der Kapillare an, giebt die zu untersuchende Lösung in den Trichter des Reduktionsgefässes hinein und dreht dessen Glashahn so, dass die Verbindung mit dem Entwicklungsgefäss unterbrochen ist und die zu untersuchende Schwefelsäurelösung kann in das Reduktionsgefäss hineinfließen.

Man lasse die Flüssigkeit nie auf einmal einfließen, sondern um so langsamer, je mehr Arsen sie enthält.

Nach 1—2 Minuten fängt der Arsenspiegel schon an sichtbar zu werden, wenn viel Arsen vorhanden ist. Um alles Arsen abzusecheiden, muss man den Versuch zwanzig Minuten lang fortsetzen. Bei sehr kleinen Arsenmengen kann man vorsichtshalber 25 Minuten lang gehen. Jedes längere Erwärmen ist überflüssig.

III. KAPITEL

Einige Analysen physiologischer Körper.

Mit den von A. Gauthier angestellten Untersuchungen tierischer Organe auf Arsengehalt gewinnt die Arsenfrage plötzlich an Interesse und es wird ihr der Weg in das Gebiet der physiologischen Chemie eröffnet.

Die Annahme, dass dieses Element ein normaler Bestandteil des tierischen Organismus sei, wurde am Anfang sehr ernsthaft von verschiedenen Seiten angefochten. Hödlmoser, Ziemke und Cerny wiederholten die Versuche Gauthier's und alle gelangten zum selben negativen Resultat: Diese Chemiker fanden in allen von ihnen untersuchten Organen und auch in allen organischen Körpern minimale Mengen Arsen und zogen daraus den Schluss, dass dieses Arsen nur aus den ungenügend arsenfreien Reagenzien stammt.

Cerny behauptet (*Z. f. physiolog. Ch.* 34, 408-416) Folgendes: « Aus diesen Resultaten muss man schliessen, das minimale Spuren Arsen sowohl im thierischen Organismus, als in der ganzen Natur verbreitet sind, diese Spuren können aber keine Rolle spielen... »

Gauthier (*C. r.* 134, 1396) hatte in keinem Organ Arsen gefunden oder dann weniger als $\frac{1}{20\,000\,000}$ von dessen Gewicht, ausser in der Haut und ihren Annexen, in der Schilddrüse, in den Knochen und im Gehirn.

Gauthier's Untersuchungen scheinen mehr Vertrauen zu verdienen als die der oben genannten Chemiker.

Bertrand wiederholte mit gereinigten Reagenzien Gauthier's Untersuchungen und stellte die Gegenwart dieses Elementes im normalen Organismus unzweifelhaft fest. Er sagt darüber:

« ... Les tissus kératiques sont remarquablement riches en arsenic, beaucoup plus même que les glandes thyroïdes. 39 gr. de poils noirs, par exemple, provenant de trois chiens, fournirent un bel anneau, de près d'un dixième de mgr. d'arsenic. 50 gr. de cornes de bœuf pulvérisées au laboratoire donnèrent même l'énorme proportion de $\frac{2}{10}$ de mgr. d'arsenic. La peau

et même le foie fournirent aussi des traces. D'une manière générale, les tissus de la génisse étaient plus riches que les tissus correspondants du veau. Il semble qu'il y ait accumulation d'arsenic avec l'âge, car les cornes du bœuf étaient à leur tour beaucoup plus riches que celles de la génisse. *C. r.* 134, 1434. »

Nach seiner Annahme können die Vergleiche zwischen den Versuchen verschiedener Experimentatoren nur qualitativer Art sein, weil bei der Unvollkommenheit der existierenden Methoden das Arbeiten mit so minimalen Mengen eine grosse Uebung erfordert und jeder Experimentator die Methode auf seine Art variirt.

Die hier ausgearbeitete Methode kann, wie ich glaube, ihrer Einfachheit und Genauigkeit halber in jeder Hand gute Resultate geben. Die Genauigkeitsgrenze konnte bestimmt bis auf $\frac{1}{2} \mu$ gr. As_2O_3 festgestellt werden. Aus folgenden Versuchen kann man sich überzeugen, dass weder ein Arsenverlust noch ein Hineinkommen von Arsen zu befürchten ist. Die Reinheit der Reagenzien wurde schon früher dargetan.

Versuch I. 30 cem. konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von $\frac{1}{1000}$ mgr. As_2O_3 mit 33 cem. rauchender Salpetersäure im Quarzgefäss destilliert, die Schwefelsäure dann stark verdünnt und zweimal am Wasserbade eingedampft, dann auf der freien Flamme (Asbestring) bis zum Rauchen gebracht. Dann wird auf 15 % Wassergehalt verdünnt und mit $\frac{1}{3}$ gr. mol. Kochsalz, 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat destilliert, mit unterchloriger Säure zerstört, etc., und im Marsh geprüft. *Spiegel* = $\frac{1}{1000}$ mgr.

Derselbe Versuch wird wiederholt aber ohne Arsenzusatz. *Spiegel* = 0.

Dieser Versuch wurde noch so variiert, dass man $\frac{1}{2} \mu$ gr. As_2O_3 zusetzte und nach allen Operationen wurde das $\frac{1}{2} \mu$ gr. As_2O_3 ganz wiedergefunden. Diese Menge haben wir als Empfindlichkeitsgrenze unserer Methode angenommen.

Im Folgenden seien einige Analysen von Leber, Haaren, Nägeln und Urin mitgeteilt.

Leber. 50 gr. frischer Kalbsleber wurden fein gehackt und mit 25 gr. rauchender Salpetersäure übergossen.

Es wurde nach Hefti zerstört, dann noch erwärmt bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entwichen, stark mit Wasser verdünnt und am Wasserbade eingedampft, dies zweimal, zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure. Dann wird noch auf freier Flamme bis zum beginnenden Rauchen erwärmt, im Exsikkator erkalten gelassen, das spezifische Gewicht bestimmt und, je nach Bedürfnis, noch Wasser zugesetzt oder eingedampft, bis zu 20 % Wassergehalt.

Meistens hat aber die Säure nach dem Eindampfen diese Konzentration.

Nun lässt man die Säure auf ein Gemisch von Kochsalz (1 gr. mol auf

6 $\frac{1}{2}$ gr. mol H_2SO_4), 1 gr. Bromkalium und 0.2 gr. Hydrazinsulfat tropfen, fängt das Destillat in Wasser auf, zerstört die Salzsäure mit unterchloriger Säure, dampft ein und bringt in den Mars'schen Apparat. *Spiegel* = 3.8 μ gr. As_2O_3 .

Parallel zu diesem Versuch und aus derselben Leber wurde ein anderer gleicher Versuch gemacht, um zu sehen, ob während der Operation nicht evtl. Arsen verloren geht.

Zu 50 gr. Leber wurden $\frac{1}{1000}$ mgr. As_2O_3 zugesetzt und genau wie im ersten Falle verfahren. *Spiegel* = 8 μ gr.

Menschenleber. Wurde genau wie die Kalbsleber behandelt. 50 gr. Leber gaben einen *Spiegel* = 3 μ gr. As_2O_3 .

Vergleich der Methoden: Lockemann, Hefti und unsere neue Methode.

Es wurden drei gleiche Portionen zu je 20 gr. Kalbsleber genommen und nach diesen drei verschiedenen Vorschriften behandelt.

Nach Lockemann. Der in verdünnter Schwefelsäure gelöste Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wurde vor dem Einbringen in den Marsh-Apparat trotz Erwärmen nicht klar und gab einen *Spiegel* = 0.

Nach Hefti. Die in den Marsh-Apparat zu bringende Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt. *Spiegel* = $\frac{1}{2}$ μ gr.

Nach unserer Methode war die Endflüssigkeit vollständig klar. *Spiegel* = 1—1 $\frac{1}{2}$ μ gr.

Haare. 10 gr. Haare wurden mit heissem Wasser und etwas Soda gekocht, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und fein zerschnitten.

Man bringt sie in eine Schale und übergiesst erst vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1, 4), dann giebt man die konzentrierte Schwefelsäure zu. Es wird dann weiter gearbeitet, wie bei der Untersuchung mit Leber angegeben.

Spiegel aus 10 gr. Haaren = $\frac{3}{4}$ μ gr. As_2O_3 .

5 gr. Haare von einem Individuum der Arsen eingenommen hatte, gaben einen *Spiegel* = 8 μ gr.

Nägel. 0.981 gr. Nägel wurden zuerst mit Alkohol und Aether gewaschen, dann mehrere Male mit Wasser und etwas Soda gekocht, zuletzt etwas Salzsäure zugesetzt, dann wieder mit Alkohol und Aether gewaschen. Den trockenen Nägeln wurde vorsichtig 10 cem. rauchender Salpetersäure zugesetzt, welche alle Substanz zerstört. Sodan wird etwas erwärmt, 10 cem. konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und längere Zeit erwärmt, verdünnt und am Wasserbade zweimal eingedampft, dann mit $\frac{1}{3}$ gr. mol. Kochsalz

destilliert etc., wie bei der Arbeit mit Leber und Haaren behandelt. *Spiegel* = 4 μ gr.

Urin kann wegen seines Kochsalzgehaltes nicht mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werden, sondern dies muss nach Babo und Fresenius mit Kaliumchlorat und Salzsäure geschehen.

500 cmm. *Urin* wurde nach Zusatz einer Messerspitze Bikarbonat in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 35 ccm. 7-mal normaler Salzsäure (aus gereinigtem Kochsalz und Schwefelsäure) gelöst und nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ gr. Kaliumchlorat am Wasserbade erwärmt. Man giebt nach und nach noch 5 gr. Kaliumchlorat zu, bis die Flüssigkeit von kirschrot in gelb übergeht. Dann wird von der ausgeschiedenen gelben Haut abfiltriert und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bis die Salzsäurelösung ungefähr 12-normal wird. Das Sättigen findet in einem gleichen Absorptionsapparat statt, wie er zur Salzsäuredestillation skizziert ist, nur sind für das Sättigen 4 Erlenmeier hintereinander geschaltet. Je zwei Erlenmeiergläschen bilden zusammen einen Absorptionsapparat. Wenn die zu sättigende arsenhaltige Lösung, welche sich in den ersten zwei Absorptionsgläschen befindet, eine Konzentration erreicht hat, bei der sie zu rauchen beginnt, so reissen die entweichenden Dämpfe einen Teil des Arsens mit. Die Rolle des zweiten Absorptionsapparates ist, dieses Arsen zurückzuhalten. Von der gesättigten Lösung wird nach Zusatz vom Bromkalium und Hydrazinsulfat $\frac{1}{3}$ abdestilliert und mit Salzsäure zerstört, eingedampft, etc. *Spiegel* = 0.

ANHANG

Angewandte Reagenzien.

Zink. Zur Verwendung gelangte Stangen-zink, garantiert arsenfrei von Kahlbaum. Dasselbe zeigte bei der Untersuchung auf Arsenreinheit in den Mengen, welche zu einem Versuch in dem Apparat nötig waren, keinen Arsenspiegel. Es gelangte in Form von ganz feinen Drehspänen zur Anwendung.

Schwefelsäure. Zu Beginn unserer Arbeit verwendete ich eine Säure, welche durch die Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin und Sodafabrik uns zur Verfügung gestellt worden war. Später erwies sich diese Vorsicht als überflüssig. Kahlbaumsche chemisch reine konzentrierte Schwefelsäure genügte vollkommen.

Kupfersulfat. Dass zum Aktivieren des Zinks bei der Wasserstoffentwicklung verwendete Kupfersulfat wurde durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt.

Kochsalz, welches zur Anwendung gelangte, wurde nach Lockemann gereinigt durch Ausfällen des Arsens aus der wässerigen Kochsalzlösung durch Aluminiumsulfat und Ammoniak. Nach Umkristallisieren war das Salz vollständig arsenfrei.

Bromkalium. Es wurde das garantiert reine Kahlbaumsche Präparat angewendet.

Hydrazinsulfat. Wie Bromkalium.

Quecksilberoxyd. Es konnte die gewöhnliche Handelsware genommen werden, da ein arsenfreies Produkt nicht erforderlich ist.

Kaliumpermanganat. Zur Chlorentwicklung ebenso wie Quecksilberoxyd.

Salpetersäure. Zur Darstellung arsenfreier Salpetersäure wurde das chemisch reine Kahlbaumprodukt mit 10 % ebensolcher Schwefelsäure versetzt und aus Quarzretorte in einen Quarzkolben destilliert.

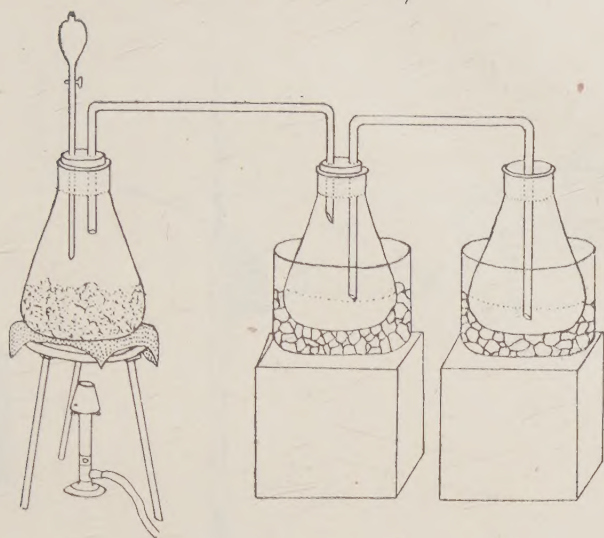


Fig. 1

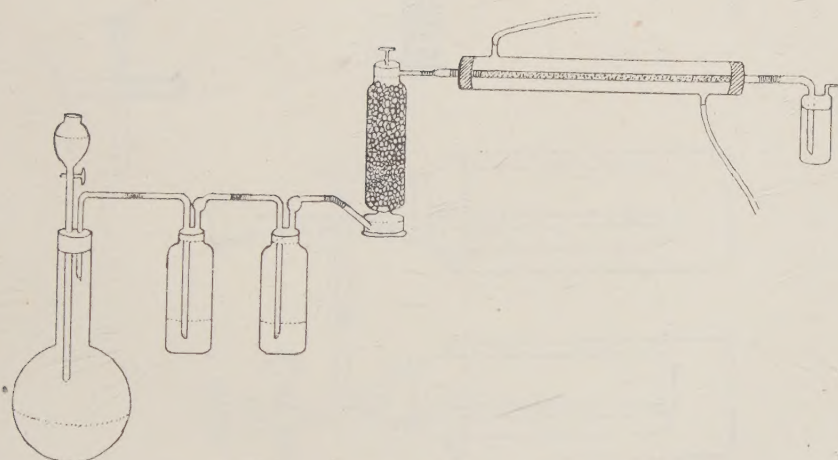


Fig. 2

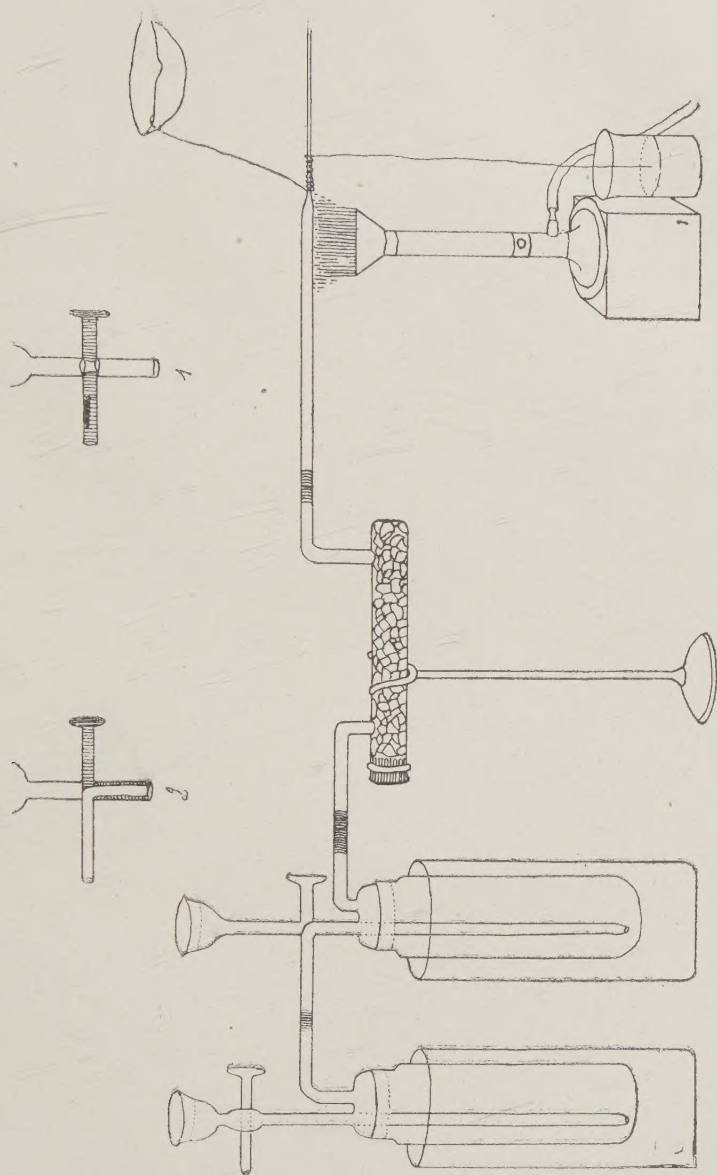


Fig. 3

